

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-275689

(43)Date of publication of application : 24.10.1995

(51)Int.Cl.

B01J 13/16  
B01F 17/52  
B41M 5/165

(21)Application number : 06-070883

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1994

(72)Inventor : AWANO MAMORU  
HORIKOSHI HIDEO

## (54) PRODUCTION OF MICROCAPSULE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a microcapsule not generating formaldehyde and excellent in solvent resistance, heat resistance and pressure resistance.

CONSTITUTION: In producing a microcapsule by emulsifying a hydrophobic liquid having a polyvalent isocyanate dissolved therein with an aq. soln. containing an emulsifier and subsequently forming a film on the interface between the hydrophobic liquid and water, a multi-copolymer of acrylic acid, methacrylic acid, (meth) acrylonitrile, hydroxyethyl (meth)acrylate and (meth) acrylamide is used as the main component of the emulsifier.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2797960

[Date of registration] 03.07.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the microcapsule characterized by using an acrylic acid, a meta-chestnut acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and (meta) the plural copolymers of acrylamide for a hydrophobic liquid and a water interface as a principal component of said emulsifier in the manufacture approach of a microcapsule of making a coat forming after making the hydrophobic liquid which dissolved multiple-valued isocyanate emulsify in the water solution containing an emulsifier.

[Claim 2] said plural copolymers -- an acrylic acid -- 21-48-mol % and a methacrylic acid -- 9-27-mol % and acrylonitrile (meta) -- 2-28-mol % and hydroxyethyl (meta) acrylate -- 15-32-mol % and (meta) acrylamide -- 5-32-mol % -- the manufacture approach of the microcapsule according to claim 1 which is what is included.

[Claim 3] The manufacture approach of a microcapsule according to claim 1 or 2 that the amount of said plural copolymers used is 1 - 30 weight section to the hydrophobic liquid 100 weight section.

[Claim 4] The manufacture approach of a microcapsule given in any 1 term of claims 1-3 whose viscosity (21 % of the weight of solid content) of said plural copolymers water solution is 50-20,000cps (30 degrees C, Brookfield viscometer).

[Claim 5] The manufacture approach of a microcapsule given in any 1 term of claims 1-4 whose multiple-valued isocyanates are aromatic series system multiple-valued isocyanate or aliphatic series system multiple-valued isocyanate.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of a microcapsule excellent in the solvent resistance, thermal resistance, and pressure resistance which have the wall which consists of polyurethane and/or poly urea.

[0002]

[Description of the Prior Art] The microcapsule was examined by fields, such as record ingredients, such as pressure sensitive paper, perfume, drugs, agricultural chemicals, adhesives, a binder, food, a color, a solvent, and liquid crystal, and various things have reached utilization or a utilization phase.

[0003] Generally, the physical method, the mechanical approach, the physicochemical approach, and the chemical approach are learned by the manufacture approach of a microcapsule, and these approaches are used according to the application of a microcapsule, choosing them suitably. Since the particle size of the capsule obtained is large and a physical method and the mechanical approach of the compactness of wall membrane are inadequate, the application of the microcapsule manufactured by these approaches is restricted. On the other hand, by the physicochemical approach and the chemical approach, capsule particle size is controlled to arbitration, and an about several micro small thing can also be manufactured easily, and it is used in the large range from the high capsule of the compactness of wall membrane being obtained.

[0004] As the physicochemical approach, the coacervation method (phase separation method) which used gelatin is learned. in addition, a high-concentration capsule slurry is that prolonged preservation cannot be borne since it has the inclination of that the fluctuation a quality side and in respect of a price is large since the gelatin of a natural product is used for it as film material, although this approach is applied in the large field and putrefaction, and condensation and inferior to the water resisting property of a capsule, and difficult to get -- moreover, a capsulation process is complicated -- etc. -- it has the fault.

[0005] Moreover, there is interfacial polymerization in which make a reaction raw material exist in the both sides of the aqueous phase besides [ which a reaction advances / besides / and makes wall membrane, such as amino resin, form in the perimeter of the heart matter from the aqueous phase of a continuous phase as the chemical approach ] an in-situ polymerization method, and an oil phase, make a polymerization or a condensation reaction give them in both interface, i.e., the front face of the heart matter, and the microcapsule wall membrane of a polymer is made to form.

[0006] Although in-situ polymerization methods (for example, JP,5-27452,B, JP,5-51339,B, JP,5-53538,B, JP,5-53539,B, etc.) can use cheap amino resin and are excellent also in thermal resistance, its wall membrane is weak and they have faults, such as that there is a limitation in enlarging the particle diameter of a microcapsule, and generating of formaldehyde. On the other hand, interfacial polymerization can use a polyamide, polyester, or polyurethane etc. which forms an elastic body as film material, and has the advantage of being able to prepare the microcapsule which was excellent in reinforcement (for example, JP,63-33474,B, JP,63-107741,A, JP,64-72886,A, JP,2-2057,A, etc.). Especially the method of using the polyurethane or poly urea to which multiple-valued isocyanate, water, multiple-valued amines, or polyhydric alcohol was made to react has the descriptions, like that microcapsule liquid with high concentration is obtained, excelling in the water resisting property of the microcapsule obtained, and microencapsulation is possible for a short time. However, the microcapsule using the above-mentioned multiple-valued isocyanate has that the oil by which endocyst is carried out gradually is extracted under the ambient atmosphere in which an organic solvent exists, that the heart matter of a microcapsule leaks under an elevated temperature, and the fault that a comparatively weak pressure breaks.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention conquers the fault of the manufacture approach of the above-mentioned conventional microcapsule, does not have generating of formaldehyde, and aims at offering the manufacture approach of a microcapsule excellent in solvent resistance, thermal resistance, and pressure resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating various examination, this invention persons the hydrophobic liquid which dissolved multiple-valued isocyanate An acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, And (meta) after making it emulsify in the water solution containing the water soluble polymer which uses the plural copolymers of acrylamide as a principal component, When it is made to react and was made to microencapsulate, the purpose of a header and this invention was attained for there being no generating of formaldehyde and the solvent resistance, thermal resistance, and pressure resistance of the microcapsule obtained being improved remarkably.

[0009] That is, this invention relates to the manufacture approach of the microcapsule characterized by using an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and (meta) the plural copolymers of acrylamide for a hydrophobic liquid and a water interface as a principal component of said emulsifier in the manufacture approach of a microcapsule of making a coat forming, after making the hydrophobic liquid which dissolved multiple-valued isocyanate emulsify in the water solution containing an emulsifier.

[0010] The microcapsule of this invention is a microcapsule which consists of polyurethane and/or a poly urea wall, and is characterized by using the water soluble polymer which uses as a principal component the plural copolymers which consist of an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and (meta) acrylamide as an emulsifier on the occasion of microencapsulation.

[0011] When the acrylic acid and methacrylic acid which are used for this invention, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and (meta) the plural copolymers of acrylamide express with the viscosity of a water solution, its 50-20,000cps thing is good, and its 100-10,000cps thing is preferably good. However, the viscosity said here is the value to which 21 % of the weight of solid content and pH measured the plural copolymers water solution of 2-4 using 30 degrees C and a Brookfield viscometer. Viscosity is 50cps. In the following, since the protective actions under emulsification dispersion force and capsule formation run short, handling becomes difficult in size from 20,000cps and the capsule slurry obtained also serves as hyperviscosity, it is not desirable.

[0012] 21-48-mol % and a methacrylic acid the copolymerization ratio of plural copolymers 9-27-mol %, [ an acrylic acid ] 2-28-mol % and hydroxyethyl (meta) acrylate 15-32-mol %, (Meta) [ acrylonitrile ] and (meta) 5-32-mol % is desirable still more desirable, and acrylamide For 15-25-mol % and acrylonitrile (meta), 10-20-mol % and hydroxyethyl (meta) acrylate is [ an acrylic acid / 25-40 mol % and a methacrylic acid / 20-28 mol % and (meta) acrylamide ] 10-25-mol %.

[0013] Less than [ 21 mol % ], the copolymerization ratio of the acrylic acid in plural copolymers will lack in the stability of emulsification dispersion force and an emulsification particle, and the capsule slurry obtained will become hyperviscosity from 48-mol % in size. (Meta) Less than [ 2 mol % ], acrylonitrile lacks in the stability of emulsification dispersion force and an emulsification particle, and becomes insoluble [ plural copolymers ] in water from 28-mol % in size. When a methacrylic acid lacks in the thermal resistance of the generated capsule less than [ 9 mol % ] and exceeds 27-mol %, the capsule slurry obtained serves as hyperviscosity. When hydroxyethyl (meta) acrylate lacks in the stability of emulsification dispersion force and an emulsification particle and exceeds 32-mol % less than [ 15 mol % ], a capsule slurry serves as hyperviscosity. Moreover, less than [ 5 mol % ], acrylamide (meta) lacks in the thermal resistance of a capsule, and if [ than 32 mol % ] more, the capsule slurry obtained serves as hyperviscosity.

[0014] An acrylic acid and a methacrylic acid may still be free acids, and a part of carboxyl group in a molecule may form the salt. As a typical thing of a salt, sodium salt, potassium salt, ammonium salt, etc. are raised, for example.

[0015] The acrylic acid used for this invention, a methacrylic acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and (meta) the plural copolymers of acrylamide are manufactured by the well-known approach of being underwater and carrying out the radical polymerization of these monomers by \*\*\*\*, such as a hydrogen peroxide, potassium persulfate, ammonium persulfate, a benzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, methyl ethyl ketone peroxide, and azobisisobutyronitril, and the initiator, for example. In addition, although a water solution occasionally becomes cloudy when the copolymerization ratio of acrylonitrile (meta) is high, it can be used for manufacture of a microcapsule satisfactory at all, and expected effectiveness is acquired. Moreover, plural copolymers are mixable at a rate of arbitration with water.

[0016] To the hydrophobic liquid 100 weight section, although the amount of the plural copolymers used in the capsulation medium of a hydrophilic property has common 1 – 30 weight section, it is suitably chosen with the concentration of the capsule slurry to generate, viscosity, the particle size of a capsule, etc. However, since condensation will arise in a capsulation process if there is little amount used, or a good capsule -- the viscosity of the capsule slurry which will be obtained if there is much amount used conversely becomes high -- becomes difficult to get, 3 – 25 weight section of the amount used is, desirable.

[0017] In this invention, other emulsifiers can also be used together to the above-mentioned plural copolymers. As an example of other emulsifiers (surface active agent), the thing of the Nonion nature, such as a thing of ionicity, such as alkylbenzene sulfonates, a polyoxyethylene sulfate, and Turkey red oil, polyoxyethylene alkyl ether, and polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, is raised. The amount of other emulsifiers used is at most 10 % of the weight preferably at most 50% of the weight among a whole milk-ized agent.

[0018] Especially the multiple-valued isocyanate used by this invention is not limited, and can use aromatic series multiple-valued isocyanate, aliphatic series multiple-valued isocyanates, and these concomitant use objects.

[0019] As aromatic series multiple-valued isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine di-isocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1, 3-xylenediisocyanate, triphenylmethane triisocyanate, polymethylene polyphenyl isocyanate, etc. are raised, for example.

[0020] As an example of aliphatic series multiple-valued isocyanate, the biuret object of hexamethylene di-isocyanate, a propylene -1, 2-diisocyanate, a butylene -1, 2-diisocyanate, ethylidyne diisocyanate, isophorone diisocyanate, and hexamethylene di-isocyanate, the isocyanurate object of hexamethylene di-isocyanate, etc. can be raised.

[0021] the amount of the multiple-valued isocyanate used -- the hydrophobic liquid 100 weight section -- receiving -- 10 – 50 weight section -- it is 20 – 40 weight section preferably. Under in 10 weight sections, the generation capsule film has the thin amount of the multiple-valued isocyanate used, capsule reinforcement is weak and it does not bear use. When [ than 50 weight sections ] more, a system gels and a safe capsule is not obtained.

[0022] As a hydrophobic liquid which should be encapsulated, hydrophobic liquids, such as \*\*\*\* synthetic oil, such as \*\*\*\* mineral oil, such as the animal oil like fish oil and lard oil and soybean oil, castor oil, the vegetable oil like linseed oil, petroleum, kerosine, a paraffin oil, toluene, and a xylene, alkylation naphthalene, bibenzyl, and dibutyl phthalate, are used, for example. According to the application of a microcapsule, and the purpose, physic, agricultural chemicals, perfume, food, a color, a catalyst, etc. can be used for them, carrying out the mixed dissolution of these hydrophobic liquids suitably.

[0023] The microcapsule of this invention can be easily manufactured by making polyurethane and/or the polymer coat of POUREA form in a hydrophobic liquid and a water interface, after making the water solution containing the above-mentioned plural copolymers emulsify the hydrophobic liquid which dissolved the above-mentioned multiple-valued isocyanate in the shape of a particle. In addition, what is necessary is for the acid range of pH when emulsifying a hydrophobic liquid just to be 2-7. For this reason, if required, pH will be adjusted using a suitable acid or alkali.

[0024]

[Example] Hereafter, this invention is further explained in full detail according to an example. Although an example is described about the case of most carbonless papers of use of a microcapsule, this invention is not limited only to an example and can be similarly manufactured about the capsule of other applications. The section in an example and % are weight criteria respectively.

[0025] The water 529 section was put into 5 opening flask equipped with the manufacture agitator of the example copolymer water solution of 15 yuan, the thermometer, and the reflux condenser, and the temperature up was carried out to 80 degrees C. Next, the water 209 section was added to the acrylic-acid water-solution (80%) 109 section, the acrylonitrile 23 section, the methacrylic-acid 39 section, the hydroxyethyl acrylate 57 section, and the acrylamide water-solution (40%) 57 section, and 20% of the monomer water solution made into homogeneity was fed into the flask. Then, the 3% water-solution 39 of potassium persulfate section was added. The rise of \*\* took place among flasks, and when it resulted in 84 degrees C, the remainder (80% of the whole) of said monomer water solution was continuously dropped at the flask over 2 hours. The hula SUKOE injection of the 15 every sections of the 3% water solutions of potassium persulfate was respectively carried out after the time of dropping being completed, and its 30 minutes. \*\* in a flask was kept at 82-85 degrees C. It cools after that and they are 13 \*\*\*\*\* about 20% caustic soda water solution.

[0026] For solid content, viscosity was [ 210cps (30 degrees C, Brookfield viscometer) and pH of the obtained

acrylic acid, acrylonitrile, a methacrylic acid, hydroxyethyl acrylate, and the analysis value of the acrylamide copolymer water solution of 5 yuan ] 3.20 21.0%. Thus, agitating the copolymer water soluble polymer (copolymerization ratio being 40.5:14.5:15.2:19.1:10.7 at mol %) water-solution 30 section of 5 yuan which consists of the acrylic-acid 38 obtained section, the acrylonitrile 10 section, the methacrylic-acid 17 sections, the hydroxyethyl acrylate 25 sections, and the acrylamide 10 sections in the water 70 section, in addition, pH was adjusted to 4.3 and the capsulation hydrophilic-property medium was obtained.

[0027] On the other hand, the crystal violet lactone (CVL) 4 section is added to the diisopropyl naphthalene 100 section, the heating dissolution was carried out at 90 degrees C under churning for 2 hours, and the oleaginous solution cooled to ordinary temperature was made to carry out the mixed dissolution of the hexamethylene diisocyanate 17 section as aliphatic series multiple-valued isocyanate. This oily heart matter 100 section and said capsulation hydrophilic-property medium 100 section are mixed, a homomixer (Product made from the formation of a special opportunity, T.K. auto homomixer) is used, and it is 10,000rpm. When emulsified for 10 minutes on conditions, the o/w mold emulsified liquid containing the particle whose mean particle diameter is 8.0 micrometers was obtained. The temperature up of this emulsified liquid is carried out to 80 degrees C, and this temperature was maintained for 2 hours and made to microencapsulate.

[0028] It consists of the acrylic-acid 40 section manufactured by the same approach as example 2 example 1, the acrylonitrile 5 section, the methacrylic-acid 17 section, the hydroxyethyl acrylate 25 section, and the acrylamide 13 section, and solid content is 20.9% and viscosity is 250cps (30 degrees C, Brookfield viscometer). Except pH having used the 5 yuan copolymer water soluble polymer (copolymerization ratio being 43.4:7.4:15.4:19.5:14.3 at mol %) water solution of 3.18, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, and the capsule slurry was obtained.

[0029] It consists of the acrylic-acid 30 section manufactured by the same approach as example 3 example 1, the acrylonitrile 10 section, the methacrylic-acid 30 section, the hydroxyethyl acrylate 20 section, and the acrylamide 10 section, and solid content is 21.0% and viscosity is 200cps (30 degrees C, Brookfield viscometer). Except pH having used the 5 yuan copolymer water soluble polymer (copolymerization ratio being 32.2:14.6:26.9:15.4:10.9 at mol %) water solution of 3.42, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, and the capsule slurry was obtained.

[0030] It consists of the acrylic-acid 25 section manufactured by the same approach as example 4 example 1, the acrylonitrile 10 section, the methacrylic-acid 20 section, the hydroxyethyl acrylate 35 section, and the acrylamide 10 section, and, for 20.5% and viscosity, 175cps and pH are [ solid content ] the 5 yuan copolymer water soluble polymer (copolymerization ratio is mol% and is 28.7:15.6:19.3:24.8:11.6) water solution of 3.55. Except having used, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, and the capsule slurry was obtained.

[0031] It consists of the acrylic-acid 28 section manufactured by the same approach as example 5 example 1, the acrylonitrile 10 section, the methacrylic-acid 17 section, the hydroxyethyl acrylate 25 section, and the acrylamide 20 section, and, for 20.6% and viscosity, 335cps and pH are [ solid content ] the 5 yuan copolymer water soluble polymer (copolymerization ratio is mol% and is 29.7:14.4:15.1:19.1:21.6) water solution of 3.50. Except having used, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, and the capsule slurry was obtained.

[0032] In example 6 example 2, except having used 2 and 4-tolylene diisocyanate instead of hexamethylene diisocyanate, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 2, and the capsule slurry was obtained.

[0033] In example 7 example 5, except having used 2 and 4-tolylene diisocyanate instead of hexamethylene diisocyanate, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 5, and the capsule slurry was obtained.

[0034] Other than the solid content which consists of the acrylic-acid 48 section manufactured by the same approach as example of comparison 1 example 1, the acrylonitrile 10 section, the methacrylic-acid 17 section, and the hydroxyethyl acrylate 25 section having used [ 75cps and pH ], and viscosity having used the 4 yuan copolymer water soluble polymer of 2.86 20.5%, although the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, abnormality thickening was not able to be carried out and a capsule slurry was not able to be obtained.

[0035] Set in the example of comparison 2 example 1. Instead of the copolymer (acrylic-acid-acrylonitrile-methacrylic-acid-hydroxyethyl acrylate-acrylamide) 10.7 section, 5 yuan contained in the capsulation hydrophilic-property medium 100 section The polyvinyl alcohol 6.2 section and the carboxymethyl-cellulose 4.5 section were used, And instead of the hexamethylene di-isocyanate 14.1 section contained in the oily heart

matter 100 section The carbodiimide denaturation diphenylmethane diisocyanate 5.8 section, the biuret object 5.8 section of hexamethylene di-isocyanate, and the butylene oxide addition product of ethylenediamine (16.8 mols of addition mols of the butylene oxide to ethylenediamine) Except having used the molecular weight 1267 2.5 section, the capsulation reaction was performed by the same approach as an example 1, and the capsule slurry was obtained. Mean particle diameter was 7.0 micrometers.

[0036] Instead of the polyvinyl alcohol of the example 2 of example of comparison 3 comparison, and a carboxymethyl cellulose, except having used carboxy denaturation polyvinyl alcohol (10.7 sections), the capsulation reaction was performed by the same approach as the example 2 of a comparison, and the capsule slurry was obtained.

[0037] Many of the properties were evaluated about the following item about the capsule obtained in the above-mentioned example and the example of a comparison.

(1) Particle diameter : the particle size of a volume point showed the mean particle diameter of the capsule measured with the micro truck grading-analysis plan (9240 molds, Nikkiso Co., Ltd. make) 50%.

(2) Viscosity : the viscosity of the capsule slurry in 30 degrees C was measured in the Brookfield viscometer.

(3) Color enhancement : the water 50 section was added to the capsule slurry 50 section, mixed distribution of the cellulose powder 5 section and the 10% oxidation starch water-solution 10 section was carried out further, and capsule coating liquid was adjusted. It is this capsule coating liquid 60 g/m<sup>2</sup> To stencil paper, desiccation coverage is 4g/m<sup>2</sup>. It applied and dried with the wire bar so that it might become, and the upper form for back-coated paper was produced. Besides, the form was piled up with the bottom form of marketing, it printed by the electric typewriter, and color enhancement was evaluated.

(4) Pressure resistance : the upper form was produced by the same approach as the above (3), with the bottom form of marketing, and superposition and an IGT testing machine, the pressure was applied in 30kg of setups, and the coloring dirt of a bottom form developer side was compared. When the film reinforcement of a capsule is weak, distribution of capsule particle size is bad, if there is a big and rough particle, a capsule will break, a bottom form developer coating side colors blue, and pressure resistance shows the bad thing.

(5) Thermal resistance : leave this in a 140-degree C oven for 2 hours, and evaluate the degree of subsequent coloring, after applying a capsule slurry to the bottom form of a carbonless paper and drying it. That is, the 0.05mm applicator compared the color of the spreading side of spreading, desiccation, 140 degrees C, and 2 hours after with the bottom form for the obtained capsule slurry. Although it will be estimated that the thermal resistance of the capsule film is good without the heart matter leaking outside if there is a spreading side white, if it becomes blue also a little, the heart matter will have leaked a little and thermal resistance will be bad. The result of the above evaluation is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

	水 溶 性 高 分 子						* 1 多価イソシ アネート	マイクログカプセル * 2				
	組 成 (モル%)					粘度 (cps)		粒径 (μm)	スラリー 粘 度 (cps)	発色性	耐圧性	耐熱性
	ア ク リル酸	アクリロ ニトリル	メタク リル酸	ヒドロキシ エチルアク リレート	アクリル アミド							
実施例 1	40.5	14.5	15.2	19.1	10.7	210	HDI	8.0	400	◎	◎	◎
実施例 2	43.4	7.4	15.4	19.5	14.3	250	HDI	8.5	430	○	○	◎
実施例 3	32.2	14.6	26.9	15.4	10.9	200	HDI	8.8	370	○	○	◎
実施例 4	28.7	15.8	19.3	24.8	11.6	175	HDI	8.5	350	○	◎	◎
実施例 5	29.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	HDI	8.0	460	◎	○	◎
実施例 6	43.4	7.4	15.4	19.5	14.3	250	TDI	8.0	400	○	○	○
実施例 7	29.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	TDI	7.5	430	○	○	○
比較例 1	51.1	14.4	15.2	19.2	—	75	HDI	—	ゲル	—	—	—
比較例 2	ポリビニルアルコール・カルボキシメチルセルロース						HDI	7.0	560	○	○	△
比較例 3	カルボキシ変性ポリビニルアルコール						HDI	7.5	600	○	○	△

\* 1 ; HDI : ヘキサメチルジイソシアネート

TDI : 2, 4-トリレンジイソシアネート

\* 2 ; 表中の評価基準は、◎ : 極めて良好、○ : 良好、× : 不良である。

[0039] Each capsule according to this invention so that clearly from Table 1 has the mean particle diameter of about 8 micrometers, and the viscosity of a capsule slurry is also 300–500cps. It was low. Moreover, the color enhancement, pressure resistance, and thermal resistance of a capsule were also good. On the other hand, color enhancement and pressure resistance were inferior to good \*\* and thermal resistance in the capsule by the examples 2 and 3 of a comparison, and it was not able to say them as fitness. If it resulted in the example 1 of a comparison, even a good capsule slurry was not obtained.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, the emulsification object of a stable hydrophobic liquid is obtained, it can be still more efficient for a short time, moreover formation of the high capsule wall membrane of compactness can be urged, the capsule excellent in solvent resistance, pressure resistance, and thermal resistance can be obtained, and it is very useful on industry. Thus, the outstanding effectiveness has emulsification dispersion force with expensive acrylic acid of this invention, methacrylic acid, acrylonitrile (meta), hydroxyethyl (meta) acrylate, and acrylamide (meta) plural copolymers itself, and is excellent in protective colloid capacity, and is considered because it has the capacity to make a bridge formation coat with multiple-valued isocyanate form in a heart matter front face moreover.

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-275689

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/16				
B 0 1 F 17/52				
B 4 1 M 5/165				
		9342-4G	B 0 1 J 13/ 02	D
			B 4 1 M 5/ 12	1 1 2
			審査請求 未請求	請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-70883

(22) 出願日 平成6年(1994)4月8日

(71) 出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72) 発明者 栗野 護

大阪府茨木市大池2-6-1

(72) 発明者 堀越 秀雄

兵庫県加古川市加古川町大野423-7

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ホルムアルデヒドの発生がなく、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れるマイクロカプセルの製造方法を提供する。

【構成】 多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリ酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

【請求項2】 前記多元共重合体が、アクリル酸を21〜48モル%、メタクリル酸を9〜27モル%、(メタ)アクリロニトリルを2〜28モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを15〜32モル%、および(メタ)アクリルアミドを5〜32モル%含むものである請求項1記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項3】 前記多元共重合体の使用量が、疎水性液体100重量部に対し、1〜30重量部である請求項1または2記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項4】 前記多元共重合体水溶液の粘度(固形分21重量%)が、50〜200cps(30℃、B型粘度計)である請求項1〜3のいずれか1項に記載のマイクロカプセルの製造方法。

【請求項5】 多価イソシアネートが芳香族系多価イソシアネートまたは脂肪族系多価イソシアネートである請求項1〜4のいずれか1項に記載のマイクロカプセルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリウレタンおよび/またはポリウレアよりなる壁を有する、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れたマイクロカプセルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マイクロカプセルは、感圧記録紙等の記録材料、香料、医薬品、農業、接着剤、粘着剤、食品、染料、溶剤、液晶等の分野で検討され、種々のものが実用化あるいは実用化段階に至っている。

【0003】一般にマイクロカプセルの製造方法には、物理的方法、機械的方法、物理化学的方法および化学的方法が知られており、これらの方法はマイクロカプセルの用途に応じて適宜選択して使われている。物理的方法および機械的方法では得られるカプセルの粒径が大きく、壁膜の緻密性が不十分であることから、これらの方法で製造したマイクロカプセルの用途は限られている。これに対し、物理化学的方法および化学的方法では、カプセル粒径を任意にコントロールし、数μ程度の小さいものも容易に製造でき、壁膜の緻密性の高いカプセルが得られることから、広い範囲で使用されている。

【0004】物理化学的方法としては、ゼラチンを使用したコアセルベーション法(相分離法)が知られる。こ

の方法は、広い分野で応用されているが、膜材として、天然物のゼラチンを使用するため、品質面および価格面での変動が大きいこと、また、腐敗、凝集の傾向を有するため長期間の保存に耐えられないこと、そしてカプセルの耐水性に劣ること、加えて高濃度のカプセルスラリーが得難いこと、しかも、カプセル化工程が複雑である等の欠点を有している。

【0005】また、化学的方法としては、連続相の水相より反応が進行し芯物質の周囲にアミノ樹脂等の壁膜を形成させるin-situ重合法その他、水相、油相の双方に反応原料を存在させ両者の界面、すなわち芯物質の表面において重合または縮合反応を行なわせポリマーのマイクロカプセル壁膜を形成させる界面重合法がある。

【0006】in-situ重合法(例えば、特公平5-27452号公報、特公平5-51339号公報、特公平5-53538号公報、特公平5-53539号公報等)は、安価なアミノ樹脂を利用でき、また耐熱性にも優れているものの、壁膜が脆く、マイクロカプセルの粒子径を大きくするには限界があること、またホルムアルデヒドの発生等の欠点を有している。これに対し、界面重合法は膜材として、弾性体を形成するポリアミド、ポリエステルあるいはポリウレタン等を利用でき、強度的に優れたマイクロカプセルを調製できる等の利点を有している(例えば、特公昭63-33474号公報、特開昭63-107741号公報、特開昭64-72886号公報、特開平2-2057号公報等)。特に多価イソシアネートと水、多価アミン類もしくは多価アルコール類とを反応させたポリウレタンまたはポリウレアを利用する方法は、濃度の高いマイクロカプセル液が得られること、得られるマイクロカプセルの耐水性に優れること、マイクロカプセル化が短時間でできること等の特徴を有している。しかし、上記多価イソシアネートを利用したマイクロカプセルは、有機溶剤が存在する雰囲気下では、次第に内包される油状物質が抽出されること、また高温下ではマイクロカプセルの芯物質が漏れること、そして比較的弱い圧力によって破壊されるという欠点を有している。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来のマイクロカプセルの製造方法の欠点を克服し、ホルムアルデヒドの発生がなく、耐溶剤性、耐熱性および耐圧性に優れたマイクロカプセルの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々検討を重ねた結果、多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を主成分とする水溶性高分子を含有する水溶液中で乳化させた後、反

応させてマイクロカプセル化させるとホルムアルデヒドの発生がなく、得られるマイクロカプセルの耐溶剤性、耐熱性および耐圧性が著しく改良されることを見出し、本発明の目的を達成した。

【0009】即ち、本発明は、多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、乳化剤を含有する水溶液中に乳化させた後、疎水性液体・水界面に皮膜を形成させるマイクロカプセルの製造方法において、前記乳化剤の主成分としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法に関する。

【0010】本発明のマイクロカプセルは、ポリウレタンおよび/またはポリウレタ壁からなるマイクロカプセルであって、マイクロカプセル化に際して、乳化剤としてアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドからなる多元共重合体を主成分とする水溶性高分子を使用することを特徴とする。

【0011】本発明に使用する、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、および(メタ)アクリルアミドの多元共重合体は、水溶液の粘度で表わすと50~20,000 cpsのものが良く、好ましくは100~10,000 cpsのものが良い。但し、ここで言う粘度は、固形分21重量%、pHが2~4の多元共重合体水溶液を30℃、B型粘度計を用いて測定した値である。粘度が50 cps未満では、乳化分散力およびカプセル形成中の保護作用が不足し、20,000 cpsより大では取扱いが困難となり、得られるカプセルスラリーも高粘度となるために好ましくない。

【0012】多元共重合体の共重合比は、アクリル酸が21~48モル%、メタクリル酸が9~27モル%、(メタ)アクリロニトリルが2~28モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが15~32モル%、および(メタ)アクリルアミドが5~32モル%が好ましく、さらに好ましくは、アクリル酸が25~40モル%、メタクリル酸が15~25モル%、(メタ)アクリロニトリルが10~20モル%、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートが20~28モル%、および(メタ)アクリルアミドが10~25モル%である。

【0013】多元共重合体中のアクリル酸の共重合比が21モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、48モル%より大では、得られるカプセルスラリーが高粘度となってしまう。(メタ)アクリロニトリルが2モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、28モル%より大では、多元共重合体が水に不溶となる。メタクリル酸が9モル%未満では、生成したカプセルの耐熱性に欠け、27モル%を超える場合は、得られるカプセルスラリーが高粘度となる。ヒド

ロキシエチル(メタ)アクリレートが15モル%未満では、乳化分散力および乳化粒子の安定性に欠け、32モル%を超える場合は、カプセルスラリーが高粘度となる。また、(メタ)アクリルアミドが5モル%未満では、カプセルの耐熱性に欠け、32モル%より多くては、得られるカプセルスラリーが高粘度となる。

【0014】アクリル酸およびメタクリル酸は、遊離酸のままであっても良く、分子中のカルボキシル基の一部が塩を形成していても良い。塩の代表的なものとしては、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等があげられる。

【0015】本発明に用いるアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリルアミドの多元共重合体は、例えばこれらの単量体を水中で、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、キュメンハイドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等の如き、開始剤により、ラジカル重合させる公知の方法で製造される。なお、(メタ)アクリロニトリルの共重合比が高い場合は、時には水溶液が白濁するが、マイクロカプセルの製造にはなら問題なく使用でき、所期の効果が得られる。また、多元共重合体は水との任意の割合で混合できる。

【0016】親水性のカプセル化媒体中における多元共重合体の使用量は、疎水性液体100重量部に対して1~30重量部が一般的であるが、生成するカプセルスラリーの濃度、粘度、カプセルの粒径等によって適宜選択する。しかし、使用量が少ないとカプセル化工程中に凝集が生じたり、逆に使用量が多いと得られるカプセルスラリーの粘度が高くなる等、良好なカプセルが得難くなるため、使用量は3~25重量部が好ましい。

【0017】本発明では、上記の多元共重合体に他の乳化剤を併用することもできる。他の乳化剤(界面活性剤)の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレン硫酸塩、ロート油等のイオン性のもの、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン性のものがあげられる。他の乳化剤の使用量は、全乳化剤中多くとも50重量%、好ましくは多くとも10重量%である。

【0018】本発明で使用する多価イソシアネートは、特に限定されるものではなく、芳香族多価イソシアネート、脂肪族多価イソシアネートおよびこれらの併用物を使用することができる。

【0019】芳香族多価イソシアネートとしては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-キシレンジイソ

シアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等があげられる。

【0020】脂肪族多価イソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体等をあげることができる。

【0021】多価イソシアネートの使用量は、疎水性液体100重量部に対し、10～50重量部、好ましくは20～40重量部である。多価イソシアネートの使用量が10重量部未満では、生成カプセル膜が薄く、カプセル強度が弱く使用に耐えない。50重量部より多い場合は、系がゲル化し、安全なカプセルが得られない。

【0022】カプセル化されるべき疎水性液体としては、例えば、魚油、ラード油の如き動物油類、また大豆油、ひまし油、亜麻仁油の如き植物油類、石油、クロシン、パラフィン油、トルエン、キシレン等の如き鉱物油類、アルキル化ナフタレン、ジフェニルエタン、フタル酸ジブチル等の如き合成油類等の疎水性液体を使用する。これらの疎水性液体は、マイクロカプセルの用途、目的に応じて医薬、農薬、香料、食品、染料、触媒等を適宜混合溶解して使用することができる。

【0023】本発明のマイクロカプセルは、上記多価イソシアネートを溶解した疎水性液体を、上記多元共重合体を含有する水溶液に微粒子状に乳化させた後、疎水性液体・水界面にポリウレタンおよび／またはポウレアのポリマー皮膜を形成させることにより容易に製造することができる。なお、疎水性液体を乳化する時のpHは、2～7の酸性範囲であれば良い。このために必要ならば適当な酸またはアルカリを用いてpHを調整する。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳述する。実施例はマイクロカプセルの利用の最も多いノーカーボン紙の場合について記すが、本発明は実施例のみに限定されるものではなく、他の用途のカプセルについても同様に製造することができる。例中の部および%は各々重量基準である。

【0025】実施例1

#### 5元共重合体水溶液の製造

攪拌機、温度計、還流冷却器を備えた5つ口フラスコに水529部を入れ、80℃に昇温した。次に、アクリル酸水溶液(80%)109部、アクリロニトリル23部、メタクリル酸39部、ヒドロキシエチルアクリレート57部およびアクリルアミド水溶液(40%)57部に水209部を加え、均一とした単量体水溶液の20%をフラスコに投入した。続いて、過硫酸カリウムの3%水溶液39部を加えた。フラスコの内温の上昇が起り、

84℃に至った時点で前記単量体水溶液の残部(全体の80%)を2時間にわたってフラスコへ連続的に滴下した。滴下が終了した時点、およびその30分後に、過硫酸カリウムの3%水溶液を各々15部ずつフラスコへ投入した。フラスコ内温を82～85℃に保った。その後冷却し、20%カセイソーダ水溶液を13部加えた。

【0026】得られたアクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸、ヒドロキシエチルアクリレート、およびアクリルアミド5元共重合体水溶液の分析値は、固形分が21.0%、粘度が210cps(30℃、B型粘度計)、pHが3.20であった。このようにして得られた、アクリル酸38部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド10部からなる5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で40.5:14.5:15.2:19.1:10.7)水溶液30部を水70部に攪拌しながら加え、pHを4.3に調整し、カプセル化親水性媒体を得た。

【0027】一方、クリスタルバイオレットラクトン(CVL)4部をジソプロピルナフタレン100部に加え、攪拌下に90℃で2時間加熱溶解し、常温まで冷却した油性溶液に、脂肪族多価イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネート17部を混合溶解させた。この油性芯物質100部と前記カプセル化親水性媒体100部を混合し、ホモミキサー(特殊機化(株)製、T. K. オートホモミキサー)を用いて、10,000rpmの条件で10分間乳化したところ、平均粒径が8.0μmの粒子を含むo/w型乳化液を得た。この乳化液を80℃まで昇温させ、この温度を2時間保ってマイクロカプセル化させた。

【0028】実施例2

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸40部、アクリロニトリル5部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド13部からなり、固形分が20.9%、粘度が250cps(30℃、B型粘度計)、pHが3.18の5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で43.4:7.4:15.4:19.5:14.3)水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0029】実施例3

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸30部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸30部、ヒドロキシエチルアクリレート20部、およびアクリルアミド10部からなり、固形分が21.0%、粘度が200cps(30℃、B型粘度計)、pHが3.42の5元共重合体水溶性高分子(共重合比はモル%で32.2:14.6:26.9:15.4:10.9)水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

## 【0030】実施例4

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸25部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸20部、ヒドロキシエチルアクリレート35部、およびアクリルアミド10部からなり、固形分が20.5%、粘度が175 cps、pHが3.55の5元共重合体水溶性高分子（共重合比はモル%で28.7:15.6:19.3:24.8:11.6）水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

## 【0031】実施例5

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸28部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、ヒドロキシエチルアクリレート25部、およびアクリルアミド20部よりなり、固形分が20.6%、粘度が335 cps、pHが3.50の5元共重合体水溶性高分子（共重合比はモル%で29.7:14.4:15.1:19.1:21.6）水溶液を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

## 【0032】実施例6

実施例2において、ヘキサメチレンジイソシアネートの代りに2,4-トリレンジイソシアネートを用いたこと以外は、実施例2と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

## 【0033】実施例7

実施例5において、ヘキサメチレンジイソシアネートの代りに2,4-トリレンジイソシアネートを用いたこと以外は、実施例5と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

## 【0034】比較例1

実施例1と同様の方法で製造したアクリル酸48部、アクリロニトリル10部、メタクリル酸17部、およびヒドロキシエチルアクリレート25部からなる、固形分が20.5%、粘度が75 cps、pHが2.86の4元共重合体水溶性高分子を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行なったが、異常増粘し、カプセルスラリーを得ることができなかった。

## 【0035】比較例2

実施例1において、カプセル化親水性媒体100部中に含まれる5元共重合体（アクリル酸-アクリロニトリル-メタクリル酸-ヒドロキシエチルアクリレート-アクリルアミド）10.7部の代りに、ポリビニルアルコール6.2部、およびカルボキシメチルセルロース4.5部を用いたこと、および油性芯物質100部中に含まれるヘキサメチレンジイソシアネート14.1部の代りに、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネ

ート5.8部、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体5.8部およびエチレンジアミンのブチレンオキサイド付加物（エチレンジアミンに対するブチレンオキサイドの付加モル16.8モル、分子量1267）

2.5部を用いたこと以外は実施例1と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。平均粒径は7.0 μmであった。

## 【0036】比較例3

比較例2のポリビニルアルコールおよびカルボキシメチルセルロースの代りに、カルボキシ変性ポリビニルアルコール（10.7部）を用いたこと以外は比較例2と同様の方法でカプセル化反応を行ない、カプセルスラリーを得た。

【0037】上記実施例および比較例で得たカプセルについて下記の項目に関し、その諸特性を評価した。

（1）粒子径：マイクロトラック粒度分析計（9240型、日機装（株）製）にて測定したカプセルの平均粒径を、50%体積点の粒径で示した。

（2）粘度：30℃におけるカプセルスラリーの粘度をB型粘度計にて測定した。

（3）発色性：カプセルスラリー50部に水50部を加え、更にセルロースパウダー5部と10%酸化でんぷん水溶液10部を混合分散し、カプセル塗工液を調整した。このカプセル塗工液を60 q/m<sup>2</sup>の原紙に、乾燥塗布量が4 q/m<sup>2</sup>になるようワイヤーバーにて塗布し、乾燥し、感圧複写紙用上用紙を作製した。この上用紙を市販の下用紙と重ね合せて、電動タイプライターで印字し、発色性を評価した。

（4）耐圧性：上記（3）と同様の方法で上用紙を作製し、市販の下用紙と重ね合せ、IGT試験機にて、設定条件30 kgにて圧力を加え、下用紙顕色剤面の発色汚れを比較した。カプセルの膜強度が弱い場合、あるいはカプセル粒径の分布が悪く、粗大な粒子があればカプセルが壊れ、下用紙顕色剤塗工面が青く発色し、耐圧性が悪いことを示している。

（5）耐熱性：ノーカーボン紙下用紙にカプセルスラリーを塗布し、乾燥させた後、これを140℃の乾燥器に2時間放置し、その後の発色の度合いを評価するものである。即ち、得られたカプセルスラリーを0.05 mmのアプリケーターで下用紙に塗布、乾燥、140℃、2時間後の塗布面の色を比較した。塗布面が白くあれば、芯物質は、外に漏れることなく、カプセル膜の耐熱性は良好と評価されるが、若干でも青くなれば芯物質が若干漏れていることになり、耐熱性は悪いことになる。以上の評価の結果を表1に示す。

## 【0038】

【表1】

	水 溶 性 高 分 子						多価イソシ ア ネ ー ト	マイク ロ カ プ セ ル * 2				
	組 成 (モル%)					粘度 (cps)		粒径 (μm)	スラリー 粘 度 (cps)	発色性	耐圧性	耐熱性
	ア ク リ ル 酸	ア クリロ ニトリル	メタク リ ル酸	ヒドロキシ エチルアク リ レ ー ト	アクリル ア ミ ド							
実施例 1	40.5	14.5	15.2	19.1	10.7	210	HDI	8.0	400	◎	◎	◎
実施例 2	43.4	7.4	15.4	19.5	14.3	250	HDI	8.5	430	○	○	◎
実施例 3	32.2	14.6	26.9	15.4	10.9	200	HDI	8.3	370	○	○	◎
実施例 4	28.7	15.6	19.3	24.8	11.6	175	HDI	8.5	350	○	◎	◎
実施例 5	29.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	HDI	8.0	460	◎	○	◎
実施例 6	43.4	7.4	15.4	19.6	14.3	250	TDI	8.0	400	○	○	○
実施例 7	29.7	14.4	15.1	19.1	21.6	335	TDI	7.5	430	○	○	○
比較例 1	51.1	14.4	15.2	19.2	—	75	HDI	—	ゲル	—	—	—
比較例 2	ポリビニルアルコール・カルボキシメチルセルロース						HDI	7.0	560	○	○	△
比較例 3	カルボキシ変性ポリビニルアルコール						HDI	7.5	600	○	○	△

\*1; HDI: ヘキサメチルジイソシアネート

TDI: 2, 4-トリレンジイソシアネート

\*2; 表中の評価基準は、◎: 極めて良好、○: 良好、×: 不良である。

【0039】表1から明らかなように、本発明によるカプセルは、いずれも約8 μmの平均粒子径を有し、カプセルスラリーの粘度も300～500 cps と低いものであった。また、カプセルの発色性と耐圧性および耐熱性も良好であった。これに対し、比較例2、3によるカプセルは、発色性、耐圧性は良好なるも、耐熱性に劣り、良好とはいえなかった。比較例1に至っては良好なカプセルスラリーさえ得られなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、安定な疎水性液体の乳

化物が得られ、更に短時間に効率良く、しかも緻密性の高いカプセル壁膜の形成を促し、耐溶剤性、耐圧性および耐熱性に優れたカプセルを得ることができ、産業上極めて有用である。このように優れた効果は、本発明のアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロニトリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド多元共重合体自身が高い乳化分散力を有し、また保護コロイド能力に優れ、しかも多価イソシアネートとの架橋皮膜を芯物質表面に形成させる能力を有しているためと考えられる。